

Beitrag zur Tautomerie
bei den Pyridin-äthylen-azokörpern

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Dipl. Ing. MUVAFFAK SEYHAN

aus Istanbul

Dozent an der Universität Istanbul

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.

1949

Beitrag zur Tautomerie bei den Pyridin-äthylen-azokörpern

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Dipl. Ing. MUVAFFAK SEYHAN

aus Istanbul

Dozent an der Universität Istanbul

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A.G

1949

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *R. Wizinger*
und Dr. *T. Reichstein*.

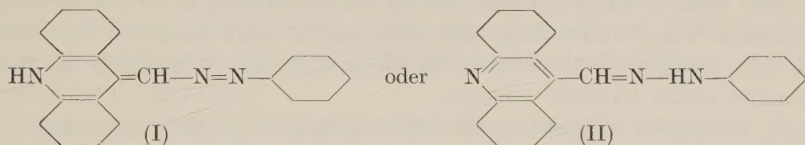
Basel, den 14. Juni 1949.

Prof. Dr. *M. Geiger-Huber*
Dekan.



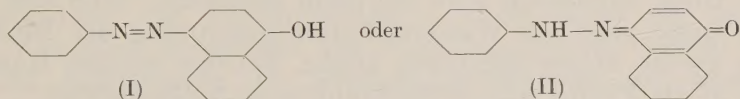
Beitrag zur Tautomerie bei den Pyridin-äthylen-azokörpern.

A. Bernthsen und F. Muhlert¹⁾ erhielten durch Kondensation von Acridin-9-aldehyd mit Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung einen salzartigen violetten Körper und daraus durch Behandeln mit Ammoniak die zugehörige gelbe Base. Sie bemerkten dazu, dass diese Verbindung einen ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzt und in schwach saurer Lösung Seide schön violett färbt; in ihrem ganzen Verhalten erinnere sie an das p-Aminoazobenzol, welches als freie Base orange-gelb und als salzsaures Salz violett-farbig ist. Die genannten Autoren liessen die Frage offen, ob hier durch eine intramolekulare Reaktion ein wirklicher Azokörper (I), oder aber nur das mit ihm tautomere Hydrazon (II) entstanden sei:



Diese Fragestellung steht in nächster Beziehung zum Problem der Tautomerie zwischen o-, bzw. p-Oxyazoverbindungen und o-Chinon- bzw. p-Chinonphenylhydrazonen. Hierüber ist in der Literatur sehr oft diskutiert worden.

Zincke²⁾ machte die interessante Feststellung, dass der durch die Kuppelung von Phenyl diazoniumsalz mit α -Naphthol erhaltene Farbstoff identisch war mit dem Körper, der durch Kondensation von 1,4-Naphtochinon mit Phenylhydrazin entstand. Danach konnte zunächst der Verbindung mit dem gleichen Recht die Konstitution eines p-Oxyazokörpers (I) zuerteilt werden wie diejenige eines p-Chinonphenylhydrazons (II):

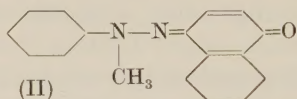
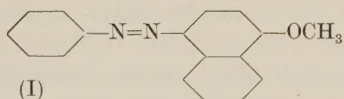


Seit mehr als 60 Jahren haben sich nun viele Forscher um die Beantwortung dieser Frage bemüht. Es würde zu weit führen und den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten, die bisherigen Ergebnisse auch nur kurz darzulegen. An dieser Stelle sei nur eine sehr wichtige Arbeit von R. Kuhn und Baer³⁾ erwähnt. Die genannten

¹⁾ B. **20**, 1548 (1887). ²⁾ B. **17**, 3026 (1884).

³⁾ A. **516**, 143—155 (1935).

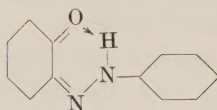
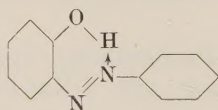
Forscher untersuchten das optische Verhalten einiger Oxyazoverbindungen und stellten dabei fest, dass die Lösungen von o-, bzw. p-Oxyazobenzol sich spektroskopisch wie m-Oxyazobenzol verhielten, für das eine Hydrazonformel nicht möglich ist. Die Absorption dieser Verbindungen ist vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig. Dagegen wird die Absorption von Benzolazo- α -naphthol durch das Lösungsmittel deutlich beeinflusst. So entspricht die Absorption dieser Verbindung in Pyridin etwa der Absorption von Benzol-azo- α -naphthol Methyläther (I), die Absorption in Nitrobenzol dagegen ist derjenigen der Absorption von Naphtochinonmethylphenylhydrazon (II) sehr ähnlich:



Daraus glauben die Autoren den Schluss ziehen zu können, dass in Pyridin überwiegend die Azoform, in Nitrobenzol dagegen die Hydrazonform vorhanden sei.

Aus dem Absorptionsbefund in Benzollösung schliesslich folgern sie, dass etwa gleiche Teile der Hydrazon- und Azoform vorhanden sind. Die beiden desmotropen Formen konnten allerdings in festem Zustande nicht isoliert werden.

P. Pfeiffer¹⁾ versuchte die Schwierigkeit zu umgehen durch die Annahme, dass bei den o-Oxyazoverbindungen bzw. bei den o-Chinonphenylhydrazonen eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoff- und dem entfernten Stickstoffatom vorhanden sei:



Danach würden sich die beiden Formen nicht durch verschiedene Stellung der Atome, sondern nur durch verschiedene Anordnung der Bindungen unterscheiden. Im Sinne der modernen Mesomerielehre würden hier die beiden Formeln zwei Extremzustände symbolisieren. Diese Auffassung wäre nur dann berechtigt, wenn sich nachweisen liesse, dass ein Wasserstoffatom gleichzeitig der Bindungssphäre zweier Atome angehören könne. Bei den inneren Komplexsalzen ist die Pfeiffer'sche Betrachtungsweise vollberechtigt.

R. Kuhn und Baer²⁾ machten gegenüber Pfeiffer geltend, dass die charakteristischen Absorptionskurven der o-Derivate in geeigneten Lösungsmitteln auch bei den p-Derivaten wiederzufinden sind, wo aus sterischen Gründen entsprechende Nebervalenzringe nicht angenommen werden können.

¹⁾ J. pr. **126**, 97 (1930).

²⁾ A. **516**, 151 (1935).

Es erschien daher besonders interessant, die eingangs erwähnte Vermutung von *Bernthsen* näher zu untersuchen und festzustellen, ob bei der Kondensation von Acridin-9-aldehyd mit Phenylhydrazin tatsächlich eine Azoverbindung oder aber nur das entsprechende Hydrazon entsteht.

Zur Untersuchung wurden ausser Acridin-9-aldehyd noch Chinolin-2-aldehyd und Benzthiazolaldehyd herangezogen.

Die Darstellung von Chinolin-2-aldehyd machte zwar keine Schwierigkeiten, doch erwies es sich als notwendig, dass bei der Oxydation von Chinaldin nur frisch dargestelltes und unsublimiertes Selen-dioxyd zu verwenden. Bei der Verwendung von altem Selendioxyd erhält man, wie *H. Kaplan*¹⁾ zeigte, nur Spuren von Aldehyd, dagegen aber in sehr guter Ausbeute (84 %) Chinaldoin.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass im Gegensatz zur Chinolinreihe analoge Versuche in der Picolinreihe bisher ohne Erfolg geblieben sind. Die Bemühungen, aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyridin den entsprechenden Aldehyd darzustellen, führte leider trotz mannigfaltiger Änderung der Versuchsbedingungen nicht zum Ziel. Es musste daher die Darstellung von 4,6-Diphenylpyridin-2-aldehyd zunächst zurückgestellt werden.

Benzthiazolaldehyd wurde erstmalig von *W. Borsche*²⁾ durch Oxydation von Methylbenzthiazol mit Selendioxyd in 20-proz. Ausbeute erhalten. Unter den ähnlichen Versuchsbedingungen wie bei der Darstellung von Chinolin-2-aldehyd konnte die Ausbeute bis zu 42 % erhöht werden. Der einzige Unterschied bei der Darstellung der beiden Aldehyde besteht darin, dass der Benzthiazolaldehyd im Gegensatz zum Chinolin-2-aldehyd mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig ist, so dass die Hauptmenge des Aldehyds im Kolben zurückbleibt.

Zur Darstellung von Acridin-9-aldehyd benötigte 9-Methylacridin wurde ausgehend von den Angaben von *H. Rickli*³⁾ — unter zum Teil geänderten Versuchsbedingungen — durch Kondensation von Acetyldiphenylamin mit Eisessig bei 230° und durch die Aufspaltung der nach der Aufarbeitung der Kondensationsschmelze erhaltenen Molekülverbindung von 9-Methylacridin + Diphenylamin mit alkoholischer Weinsäure hergestellt. Die Versuchsänderung bestand darin, dass die Aufarbeitung der Kondensationsschmelze mit wesentlich konzentrierterer Schwefelsäure — etwa 30 % statt 10 % — durchgeführt, und zur Auflösung des Tartrats von 9-Methylacridin statt 2 Liter, 6 Liter kochendes Wasser verwendet wurde. Auf diese Weise konnte die Ausbeute von 22 % auf 39 % erhöht werden.

Über die Darstellung von Acridin-9-aldehyd sind in der Literatur verschiedene Vorschriften vorhanden. *Bernthsen* und *Muhlert*⁴⁾ er-

¹⁾ Am. Soc. **63**^{II}, 2655 (1941).

²⁾ **537**, 61 (1939).

³⁾ Diss. Zürich 43 (1945).

⁴⁾ B. **20**, 1547 (1887).

hielten diesen Körper durch Oxydation der Acridyl-acrylsäure, *A. Kaufmann* und *L. G. Valette*¹⁾ sowie *O. Eisleb*²⁾ durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit 9-Methylacridin und darauf folgende hydrolytische Spaltung des Kondensationsproduktes mit Mineralsäuren. Schliesslich liess *Lidya Monti*³⁾ Selendioxyd auf 9-Methylacridin in Eisessig einwirken, wobei sich Acridin-9-aldehyd in Form gelber Krystalle bildete. Über die erzielten Ausbeuten sind allerdings keine Angaben vorhanden. Der Grund dafür würde wohl darin liegen, dass alle die genannten Reaktionen nicht zu ganz befriedigenden Ergebnissen geführt hatten.

Zur Darstellung des Aldehyds schien die Oxydation von 9-Methylacridin doch die aussichtsreichste Darstellungsmethode zu sein, da diese Reaktion bisher — ausgenommen die Oxydation von substituierten Picolinen — ganz glatt verlaufen war. Es wurde wieder wie bei der Darstellung von Chinolin-2-aldehyd verfahren. Nur als Lösungsmittel wurde statt Dioxan *m*-Xylol verwendet, da bei der Darstellung wesentlich höhere Temperaturen — etwa 135° statt 95° — erforderlich waren. Der ebenfalls wie Benzthiazolaldehyd mit Wasserdampf kaum flüchtige Acridin-9-aldehyd konnte dann nach üblicher Aufarbeitung in 41-proz. Ausbeute erhalten werden.

Die Kondensation der drei Aldehyde mit mono- (*p*-), di- (2,4), und Trinitrophenylhydrazin (2,4,6-) wurden je nach der Reaktionsvermögen der betreffenden Komponenten in Alkohol oder in Eisessig bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Besonders bei den Kondensationen mit Trinitrophenyl- und Trinitrophenyl-*N*-methylhydrazin war allerdings die Zugabe von 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung erforderlich. Die Dauer der Kondensationen schwankte zwischen wenigen Sekunden bis 35 Minuten. Die Kondensationsprodukte liessen sich entweder aus Alkohol oder aus Eisessig durchweg gut umkrystallisieren und konnten vielfach in Form prachtvoller Krystalle erhalten werden. Zur Vermeidung einer Acetatbildung — falls bei der Kondensation oder beim Umkrystallisieren Eisessig verwendet wurde — ist es zweckmässig, die erhaltenen Krystalle nach dem Abnutschen mit Wasser und dann noch mit Alkohol gründlich nachzuwaschen.

Zur Entscheidung, ob die erhaltenen Kondensationsprodukte als Hydrazone oder aber als wahre Azokörper — in diesem Falle Äthylenazofarbstoffe — anzusehen sind, wurden ihre Lösungsfarben in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

R. Wizinger und *B. Cyriax*⁴⁾ hatten eine sehr interessante Eigenschaft der Äthylenazofarbstoffe festgestellt. Danach ändert sich die Lösungsfarbe der Äthylenazofarbstoffe — besonders diejenige der aus diazotiertem Nitranilin und Dinitranilin erhaltenen Farbstoffe — mit

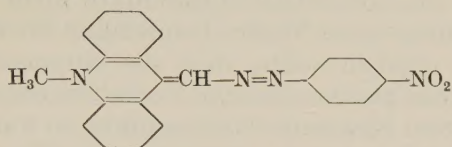
¹⁾ B. 45 II, 1739 (1912).

³⁾ C. 1937 I, 2777.

²⁾ C. 1937 I, 605.

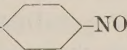
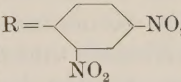
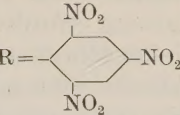
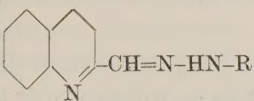
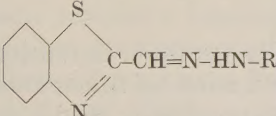
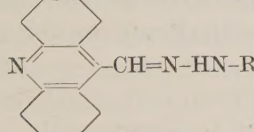
⁴⁾ Helv. 28, 1024 (1945).

der Natur des Lösungsmittels ungewöhnlich stark. Die Farbe vertieft sich in der Reihenfolge: Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Pyridin. Offensichtlich nimmt in grossen Zügen die Farbtiefe mit der Dielektrizitätskonstante zu, ohne dass aber eine genaue Paralität besteht. So ist z. B. 9-(p-Nitrophenyl-azo-methylen)-10-methyl-dihydroacridin:



in Äther rot, in Pyridin dagegen blau. 9-(2,4-Dinitrophenyl-azo-methylen)-10-methyl-dihydroacridin ist in Äther karminrot, in Pyridin blaugrün. Nach den genannten Forschern findet die Farbtiefe und Farbintensität der Äthylenazofarbstoffe aus diazotiertem Nitranilin und Dinitranilin ihre zwangslose Erklärung darin, dass die polarisierende Wirkung der Nitrogruppen einerseits und der Auxochrome andererseits sich über eine Kette erstreckt, die gegenüber den einfachen Azofarbstoffen um eine Vinylengruppe verlängert ist. Aus dem gleichen Grunde wird auch die auffallende Abhängigkeit der Farbe von der Natur des Lösungsmittels verständlich¹⁾. Im Gegensatz hierzu weisen die neuen Kondensationsprodukte in verschiedenen Lösungsmitteln nur geringe Farbänderungen auf, wie aus der folgenden Zusammenstellung leicht

Tabelle 1.

Kondensationsprodukt	R =  -NO ₂	R =  -NO ₂	R =  -NO ₂
	a) gelb b) gelb in verschiedenen Tönen c) gelbbraun	a) gelb b) gelb-rotorange c) dunkelgelb	a) gelb b) gelb-rot c) grüngelb
	a) gelblich b) gelblich-gelb c) gelb	a) gelb b) gelb-rot c) orangegelb	a) gelb b) gelblich-rot c) orangerot
	a) gelb b) gelb-dunkelgelb c) dunkelrot	a) gelb b) gelb-dunkelgelb c) braunrot	a) unlöslich b) gelblich-tiefdunkelrot c) dunkelrot

¹⁾ Helv. **28**, 1026 (1945).

ersichtlich ist. Unter a) ist angegeben die Farbe der Benzollösung, unter b) der Farbbereich, d. h. die hellste Farbe — Lösungsmittel mit geringer Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Ligroin — und die tiefste Farbe — Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Pyridin —, unter c) die Farbe in festem Zustande.

Danach sind die Kondensationsprodukte nicht als Äthylenazokörper, sondern mit grösster Wahrscheinlichkeit als Hydrazone anzusehen. Falls sich ergeben sollte, dass die entsprechenden Phenylmethylhydrazone das gleiche optische Verhalten zeigen wie die in der Tabelle 1 angeführten Kondensationsprodukte, so wäre die Hydrazonstruktur völlig sicher erwiesen; denn bei den Phenylmethylhydrazonen ist ja eine Tautomeriemöglichkeit vollkommen ausgeschlossen. Der Ersatz des Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe würde hinsichtlich des optischen Verhaltens keine wesentliche Veränderung verursachen¹⁾.

Die Darstellung der Phenyl-N-methylhydrazine verlief ganz glatt. Ausser p-Nitro²⁾, 2,4-Dinitro³⁾, und 2,4,6-Trinitrophenyl-N-methylhydrazin⁴⁾, wurde noch das unsubstituierte Phenyl-N-methylhydrazin⁵⁾ zur Kondensation gebracht. Bei allen wurden die in der Literatur angegebenen Ausbeuten erzielt.

Die Kondensation wurde wie bei den entsprechenden Phenylhydrazonen in alkoholischer oder in essigsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur durchgeführt. Bei einigen Fällen war auch hier die Zugabe von 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung erforderlich. Die Dauer der Kondensation schwankte zwischen 5–60 Minuten. Die Kondensationsprodukte liessen sich entweder aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisieren, wobei vielfach sehr schöne Krystalle erhalten werden konnten. Die evtl. Acetatbildung wurde auch hier durch mehrmaliges Nachwaschen der abgenutzten Krystalle mit Wasser und Alkohol vermieden.

In der Tabelle 2 sind die Lösungsfarben und Krystallfarben der untersuchten Phenylmethylhydrazone wiedergegeben, wobei unter a) die Farbe der Benzollösung, unter b) der Farbbereich und unter c) die Farbe in festem Zustande zu verstehen sind.

Die Phenylmethylhydrazone, die keine Nitrogruppen enthalten, wurden ebenfalls untersucht. Wie erwartet, waren auch bei ihnen keine wesentlichen Änderungen der Lösungsfarben festzustellen. So ist der Farbbereich bei Chinolin-2-aldehyd-phenyl-N-methylhydrazon fast farblos-gelb, bei Benzthiazolaldehyd-phenyl-N-methylhydrazon eben-

¹⁾ A. Hantzsch, Z. El. Ch. **18**, 473 (1912).

²⁾ L. Maaskant, R. **56**, 215 (1937).

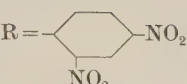
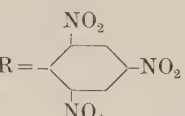
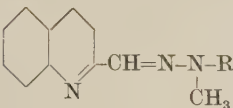
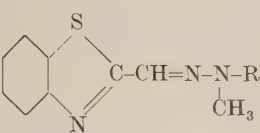
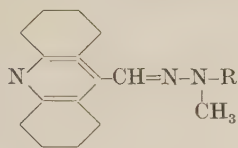
³⁾ J. J. Blanksma und M. L. Wackers, R. **55**, 655 (1936).

⁴⁾ J. J. Blanksma und M. L. Wackers, R. **55**, 666 (1936).

⁵⁾ Org. Synt. Coll. Vol. II, 418.

falls fast farblos-gelb und schliesslich bei Acridin-9-aldehyd-phenyl-N-methylhydrazon gelb-orangerot.

Tabelle 2.

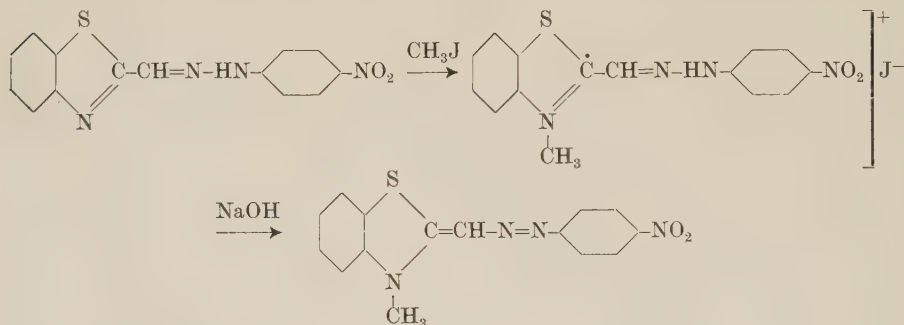
Kondensationsprodukt	R = 	R = 	R = 
	a) gelb b) fast farblos-gelb c) gelb	a) gelb b) hellgelb-dunkelgelb c) orange-gelb	a) gelb b) gelb-dunkelgelb c) dunkelgelb
	a) gelb b) gelb in verschiedenen Tönen c) dunkelgelb	a) gelb b) gelb in verschiedenen Tönen c) gelb	a) gelb b) gelb-orangerot c) rot
	a) gelb b) gelb-dunkelgelb c) braungelb	a) gelblich b) gelblich-rotorange c) rot	a) orangerot b) dunkelgelb-orangerot c) dunkelrot

Beim Vergleich vom optischen Verhalten der in der Tabelle 1 und Tabelle 2 angeführten Verbindungen kann leicht festgestellt werden, dass die entsprechenden Kondensationsprodukte jedesmal fast dieselben Lösungsfarben aufweisen. Da die in der Tabelle 2 angeführten Körper Hydrazone sind, so müssen auch die entsprechenden Kondensationsprodukte der Tabelle 1 als Hydrazone angesehen werden.

Die mit den in der Tabelle 1 angeführten Hydrazonen tautomeren Äthylenazokörper müssten tieffarbige Verbindungen darstellen und sehr intensive Lösungsfarben aufweisen. Dies konnte durch Synthese einiger Äthylenazofarbstoffe an einigen Beispielen gezeigt werden. Zur Vermeidung einer Tautomeriemöglichkeit wurden am Heterostickstoff methylierte — in diesem Falle mit den in der Tabelle 2 angeführten Hydrazonen isomere — Azoverbindungen dargestellt.

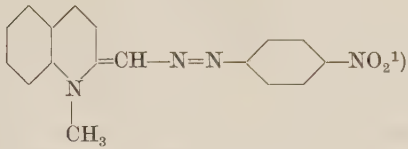
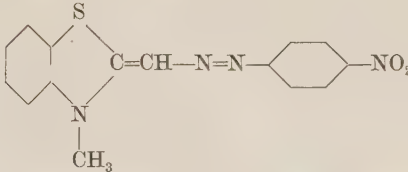
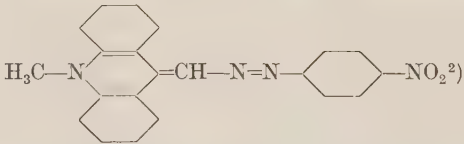
Für die Darstellung wurden die alkoholischen Lösungen der Mononitrophenylhydrazonen im Bombenrohr bei 125° 1—2 Stunden mit Methyljodid erhitzt. Beim Versetzen der erhaltenen Jodmethyle in alkoholischer Lösung mit Alkali schieden sich die Azokörper ab. Auf diese Weise konnte z. B. aus Benzthiazolaldehyd-p-nitro-phenyl-

hydrazon im Sinne folgender Formelbilder das p-Nitrophenyl-azo-1-methyl-2-methylen-dihydrobenzthiazol in Form violettschwarzer Kriställchen erhalten werden:



In der Tabelle 3 sind die Lösungsfarben einiger Äthylenazofarbstoffe zusammengestellt:

Tabelle 3.

Äthylenazofarbstoff	Lösungsfarbe in Benzol	Farbbereich Ligroin-Pyridin
	rot	rot-blau
	rot	rot-rotviolett
	violett	rot-blau

Aus dieser Tabelle ist leicht ersichtlich, dass die Äthylenazofarbstoffe ganz wesentlich tiefere Lösungsfarben als die entsprechenden Hydrazonverbindungen aufweisen.

Die entsprechenden 2,4-Dinitroazoverbindungen konnten nach dem oben beschrittenen Wege nicht dargestellt werden, da die Methy-

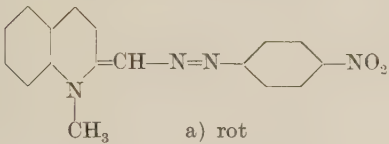
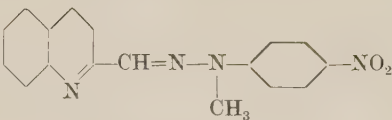
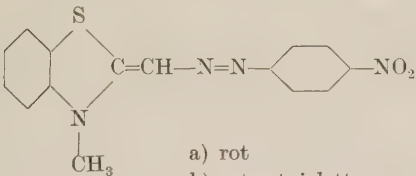
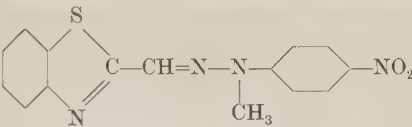
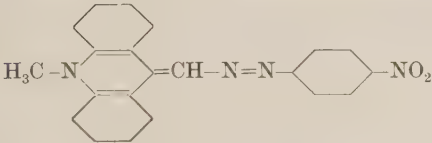
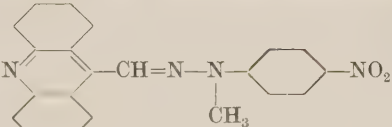
¹⁾ Vgl. auch *E. Rosenhauer*, J. pr. **107**, 238 (1924).

²⁾ Vgl. auch *R. Wizinger* und *B. Cyriax*, Helv. **28**, 1037 (1945).

lierung der Dinitrophenylhydrazone mit Methyljodid nicht gelang. Trotz der zahlreichen und jedesmal unter anderen Bedingungen durchgeführten Versuche blieb das angewandte Ausgangsmaterial zum Schluss unverändert zurück. Die Dinitrophenyläthylenazokörper bilden sich jedoch beim Kuppeln der entsprechenden Methylcarbeniumsalze mit diazotiertem Dinitranilin in Eisessig. Leider liessen sie sich aber nicht umkrystallisieren, so dass auf ihre völlige Reinigung zunächst verzichtet werden musste. Wie erwartet, zeigen diese Dinitroazokörper ausserordentlich tiefe Lösungsfarben.

Eine vergleichende Gegenüberstellung der miteinander isomeren Azo- und Hydrazonverbindungen mit ihren Lösungsfarben ist in der Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.

Äthylenazofarbstoff	Isomere Hydrazonverbindung
 a) rot b) rot-blau	 a) gelb b) fast farblos-gelb
 a) rot b) rot-rotviolett	 a) gelb b) gelb in verschiedenen Tönen
 a) violett b) rot-blau	 a) gelb b) gelb-dunkelgelb

Interessant ist das Verhalten der in der Tabelle 1 angeführten Phenylhydrazone gegenüber Alkalien. Die alkoholischen Lösungen dieser Verbindungen zeigen auf Zusatz von Kalilauge tiefe und intensive Farbumschläge. So wird z. B. die gelbe alkoholische Lösung von Chinolin-2-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon auf Zugabe von etwas Kalilauge sofort intensiv violettrot. Der Grund dafür liegt wohl darin, dass sich dabei, wie die folgenden Formelbilder zeigen, ein Azeniat-

anion bildet, das viel tieffarbiger sein muss als das ihm zugrunde liegende Hydrazon:



Bemerkenswert ist noch, dass mit steigender Anzahl der am Benzolkern substituierten Nitrogruppen die Farbtiefe und die Farbintensität der Azeniatione ziemlich stark abnimmt, wie aus Tabelle 5 leicht zu ersehen ist:

Tabelle 5.

Phenylhydrazone	Farbumschlag in alkoholischer Kalilauge
Chinolin-2-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon	gelb-intensiv violettrot
Chinolin-2-aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon	gelb-dunkelrot
Chinolin-2-aldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon	gelb-rot
Benzthiazolaldehyd-p-nitrophenylhydrazon	gelb-intensiv violett
Benzthiazolaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon	gelb-weinrot
Benzthiazolaldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon	orange-gelb-rot
Acridin-9-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon	dunkelgelb-intensiv dunkelblau
Acridin-9-aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon	gelb-intensiv rotviolett
Acridin-9-aldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon	gelb-rot

Im Jahre 1897 hatte der Holländer *Franchimont*¹⁾ eine Regel aufgestellt, wonach der Ersatz des Wasserstoffatoms einer Aminogruppe durch die Methylgruppe, eine ziemlich grosse Schmelzpunkterniedrigung verursachen sollte. Diese Regel wurde später von verschiedenen Autoren an vielen Beispielen bestätigt. So konnten z. B. *J. J. Blanksma* und *M. L. Wackers*²⁾ bei der Untersuchung verschiedener Phenyl-N-methylhydrazone zeigen, dass alle untersuchten Körper tiefer — etwa 30—90° — als die entsprechenden Phenylhydrazone schmolzen.

Die vorliegende Arbeit bot nun Gelegenheit zum Vergleich einer Anzahl neuer Phenylhydrazone mit ihren N-Methylderivaten. Die meisten der untersuchten Phenyl-N-methylhydrazone schmolzen in Übereinstimmung mit der Regel von *Franchimont* wesentlich niedriger als ihre Grundverbindungen, doch in einigen Fällen gab es grosse Abweichungen, wie aus Tabelle 6 hervorgeht.

Von den angeführten 12 Beispielen stimmen neun Beispiele (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 12) mit der *Franchimont'schen* Regel gut überein, während drei Beispiele (6, 10, 11) ziemlich grosse Abweichungen zeigen.

¹⁾ R. 16, 138 (1897).

²⁾ R. 55, 656—658 und 662—665 (1936).

Tabelle 6.

Phenylhydrazone	Smp.	Smp. entspr. N-Methyl- Derivate
1. Chinolin-2-aldehyd-phenylhydrazon	198—199°	126°
2. Chinolin-2-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon	253°	198°
3. Chinolin-2-aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon . .	247°	215—217°
4. Chinolin-2-aldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon .	264°	257°
5. Benzthiazolaldehyd-phenylhydrazon	204—205°	141°
6. Benzthiazolaldehyd-p-nitrophenylhydrazon . . .	255°	282°
7. Benzthiazolaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon . .	278°	233°
8. Benzthiazolaldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon .	272°	252°
9. Acridin-9-aldehyd-phenylhydrazon	215°	203°
10. Acridin-9-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon	244°	270°
11. Acridin-9-aldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon . .	229—230°	246°
12. Acridin-9-aldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon .	226—227°	223°

Wie ist nun diese Abweichung von der *Franchimont*'schen Regel zu erklären? Ist durch diese Beobachtung diese Regel ungültig geworden? Zunächst muss betont werden, dass die *Franchimont*'sche Regel empirisch abgeleitet ist und noch nicht a priori unbedingte Allgemeingültigkeit besitzt.

Wenn in einem Molekül der vom Wasserstoff beanspruchte Raum für die Unterbringung der Methylgruppe ausreicht, kann das Methylderivat isomorph sein, und eine Schmelzpunktserniedrigung braucht dann nicht stattzufinden. Dass in den meisten Fällen dieser Raum nicht ausreicht, so dass der Feinbau des Moleküls eine Deformierung erfährt und dadurch Depression stattfindet, ist leicht verständlich. Es dürfte aber auch Fälle geben, wo der Ersatz des Wasserstoffatoms durch Methylgruppe keine Veränderung des Feinbaues des Krystallgitters verursacht, so dass die Schmelzpunktserniedrigung ausbleibt. Es wäre schliesslich noch denkbar, dass in polarisierten Molekülen der Übergang des Auxochroms —NH— in das stärker wirkende —NCH₃— eine Verstärkung des polaren Charakters und damit eine Erhöhung des Schmelzpunktes hervorbrächte. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung stehen noch aus.

Es muss aber auch noch folgendes berücksichtigt werden: Bei Verbindungen, welche in cis-trans-isomeren Formen auftreten können, ist es natürlich nur zulässig, die Isomeren des gleichen Typs miteinander zu vergleichen. Bei Hydrazonen besteht nun die Möglichkeit zur cis-trans-Isomerie. Tatsächlich ist in einzelnen Fällen eine Stereoisomerie von 2,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrophenylhydrazonen nachgewiesen worden. So konnte z. B. *H. Bredereck*¹⁾ bei der Unter-

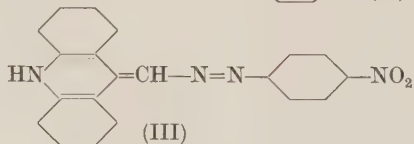
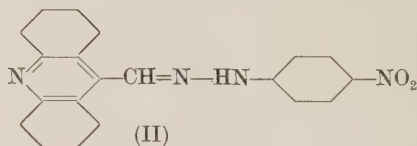
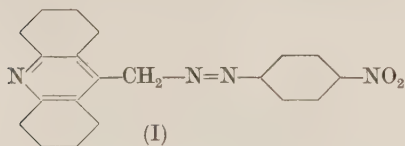
¹⁾ B. 65, 1833 (1932) und B. 70, 802 (1937).

suchung von Furfurol-2,4-dinitro- und Furfurol-2,4,6-trinitrophenylhydrazon sowie bei einigen Abkömmlingen der genannten Verbindungen zwei isomere Formen — und zwar je eine stabilere und hochschmelzende und eine tieferschmelzende labile — isolieren. Die stabileren, höher schmelzenden Formen dürften als die trans-isomeren, die tiefer schmelzenden dagegen als die cis-isomeren anzusprechen sein. Diese Schlussfolgerungen wurden mit Hilfe von Dipolmessungen gestützt. Auch *W. Dirscherl* und *H. Nahm*¹⁾ konnten zwei isomere Formen beim Äthyl-isopropylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon beobachten. Schliesslich gelang *W. Theilacker*²⁾ beim p-Chlorbenzophenon, die beiden stereoisomeren 2,4-Dinitrophenylhydrazone (Smp. 229—230° bzw. 223—224°) zu isolieren.

Es ist also sehr gut möglich, dass bei den in der Tabelle 6 angeführten drei Ausnahmen die höher schmelzenden trans-isomeren vorliegen, während die niedriger schmelzenden Phenylhydrazone vielleicht der cis-Reihe angehören. Der Grund der Abweichungen der *Franchimont'schen* Regel dürfte wohl darin liegen.

Kurz vor Abschluss der vorliegenden Arbeit wurde mir ein kurzes Referat zweier russischer Forscher, *A. E. Porai-Koshits* und *A. A. Kharkharov*³⁾ zugänglich. Die beiden Forscher untersuchten die Kuppelungsfähigkeiten von 9-Methylacridin in essigsaurer Lösung mit verschiedenen Diazoniumsalzen und stellten dabei fest, dass die auf diese Weise erhaltenen Kuppelungsprodukte mit den Kondensationsprodukten von Acridin-9-aldehyd mit den entsprechenden Phenylhydrazinen identisch sind⁴⁾. Die Farben (in festem Zustand) und die Schmelzpunkte der erhaltenen Kuppelungsprodukte sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Nach den Annahmen der russischen Forscher sind diese Kuppelungsprodukte als wahre Azoverbindungen anzusehen. Bei der Kuppelung von 9-Methylacridin mit verschiedenen Diazoniumsalzen — wie z. B. mit p-Nitrophenyldiazoniumsalz — können drei miteinander tautomere Körper entstehen:



¹⁾ B. **73**, 448 (1940).

²⁾ B. **82**, 190 (1949).

³⁾ C. A. Vol. **39**, 1631 (1945).

⁴⁾ Bull. Acad. Sci. U.R.S.S. Class Sci. Chim. **1944**, 79—88, 90—92, 143—151, 243—254.

Tabelle 7.

Diazoniumsalz aus	Farbe und Schmelzpunkte der Kuppelungsprodukte mit 9-Methylacridin	
1. 2,4-Dinitranilin	gelb	Smp. 235 ⁰
2. o-Nitranilin	gelb	Smp. 191 ⁰
3. m-Nitranilin	rotorange	Smp. 254 ⁰
4. p-Nitranilin	gelb	Smp. 252 ⁰
5. Anthranilsäure	grünsschwarz	Smp. 256 ⁰
6. m-Amino-benzoesäure	grünsschwarz	Smp. 253 ⁰
7. p-Amino-benzoesäure	grünsschwarz	Smp. 256 ⁰
8. Sulfanilsäure	dunkelrot	Smp. —
9. p-Chloranilin	gelb	Smp. 224 ⁰
10. Anilin	gelb	Smp. 215 ⁰
11. p-Jodanilin	dunkelrot	Smp. 199 ⁰
12. o-Toluidin	gelb	Smp. 122 ⁰
13. m-Toluidin	rotgelb	Smp. 180 ⁰
14. p-Toluidin	rotgelb	Smp. 191 ⁰
15. o-Anisidin	rot	Smp. 107 ⁰
16. p-Anisidin	dunkelrot	Smp. 182 ⁰
17. m-Xylidin	tiefrot	Smp. 189 ⁰
18. p-Aminophenol	tiefrot	Smp. 197 ⁰

Die in dieser Tabelle unter Nr. 1 (Smp. 235⁰) bzw. Nr. 4 (Smp. 252⁰) angeführten Kuppelungsprodukte wurden in der vorliegenden Arbeit, durch Kondensation von Acridin-9-aldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bzw. mit p-Nitrophenylhydrazin, ebenfalls erhalten.

Die Äthylenazo Form III muss nach bisherigen Betrachtungen tief-farbig sein. Die hellen Lösungsfarben der beiden untersuchten Verbindungen (Nr. 1 und Nr. 4) zeigen deutlich, dass auch durch die Kuppelung dargestellte Verbindungen im Gegensatz zu der Meinung der russischen Forscher als Hydrazone anzusehen sind, also der Formel II entsprechen. Rein formal erscheint auch eine desmotrope Form im Sinne der Formel I möglich. Dies wäre ein Derivat des Benzol-azo-methans für das etwa gelbe bis orange Farbe zu erwarten wäre. Sehr wahrscheinlich wäre diese Form aber instabiler als die Hydrazonform. Auf jeden Fall sind die von den russischen Forschern erhaltenen Produkte keine Äthylenazofarbstoffe.

Wichtiger bei der russischen Arbeit ist allerdings die Feststellung, dass das 9-Methylacridin kuppelungsfähig ist. Es muss aber mit einigem Erstaunen gesagt werden, dass die russischen Forscher in Wirklichkeit nicht das 9-Methylacridin, sondern eine Molekülverbindung von 9-Methylacridin + Diphenylamin in ihren Händen hatten und diese Molekülverbindung zur Kuppelung brachten, denn sie stellten diese Verbindung durch die Kondensation von Diphenylamin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid dar und

gaben den Smp. 94—96° an. Dieser Stoff ist aber die bereits erwähnte Molekülverbindung, wie *O. Blum*¹⁾ zeigte. Sie lässt sich mit alkoholischer Weinsäure leicht aufspalten, wobei das 9-Methylnacridin vom Smp. 118—119° erhalten werden kann. (Hinsichtlich näherer Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen.)

Die Reinheit der von den Russen mit Molekülverbindung erhaltenen Kuppelungsprodukte wird wohl noch etwas zu wünschen übrig lassen, denn das in die Reaktion mitbezogene Diphenylamin wird wahrscheinlich auf die Reinheit der Endprodukte störend wirken.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Aldehyde.

Chinolin-2-aldehyd²⁾. 23 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd wurden in 200 cm³ Dioxan, welches 4% Wasser enthält bei 50° gelöst. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von fünfzehn Minuten bei einer Wasserbadtemperatur von 50° unter Rückfluss und gutem Umschütteln eine Mischung von 25 g Chinaldin und 40 cm³ Dioxan zutropfen gelassen. Während des Zutropfens wurde die Temperatur des Wasserbades erhöht und zum Schluss eine Stunde beim Kochen gehalten. Das Ende der Oxydation erkennt man daran, dass die Abscheidung von metallischem Selen aufhört und dass die anfänglich trübe Mischung klar wird. Das abgeschiedene Selen wurde von der heissen Lösung abfiltriert und das Dioxan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei 12 g Aldehyd in prachtvollen, gelblich glasglänzenden Prismen erhalten wurden. Es kann aus Petroläther umkrystallisiert werden. Smp. 71—72°. Ausbeute 45%.

Methylbenzthiazol³⁾. In eine Lösung von 40 g o,o-Dinitrodiphenyldisulfid⁴⁾ in 220 cm³ Eisessig und 80 cm³ Essigsäureanhydrid wurde bei Wasserbadtemperatur unter gutem Umschütteln nach und nach 64 g Zinkstaub eingetragen (Vorsicht! Ziemlich heftige Reaktion!). Das Gemisch wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Am anderen Morgen wurde vom ausgeschiedenen Zinkacetat scharf abgesaugt und der grösste Teil des Eisessigs und Essigsäureanhydrids bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Dann wurde Vakuum vorgelegt. Bei 118—119°/17 mm ging der Hauptteil des Methylbenzthiazols über.

Wasserklare Flüssigkeit mit chinaldinähnlichem Geruch. Ausbeute 16 g = 84%.

Benzthiazolaldehyd⁵⁾. 5 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd wurden in 40 cm³ Dioxan + 2 cm³ Wasser bei 50° gelöst. Zu dieser Lösung wurde innerhalb von zehn Minuten bei einer Wasserbadtemperatur von 50° unter Rückfluss und gutem Umschütteln eine Mischung von 5 g Methylbenzthiazol und 8 cm³ Dioxan zutropfen gelassen. Während des Zutropfens wurde die Temperatur des Wasserbades erhöht, und zum Schluss eine Stunde beim Kochen gehalten. Die anfänglich farblose Lösung wurde unter Abscheidung von metallischem Selen rot. Das abgeschiedene Selen wurde von der heissen Lösung abfiltriert und das Dioxan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei nur eine geringe Menge eines farblosen Öls überging. Im Kolben hinterblieb ein dunkelbraunes Öl. Es wurde in Äther

¹⁾ B. **62**, 884 (1929).

²⁾ Vgl. *H. Kaplan*, Am. Soc. **63** II, 2655 (1941).

³⁾ Vgl. auch C. **1936** II, 1540.

⁴⁾ *Th. Wohlfahrt*, J. pr. **66**, 553 (1902) und Org. Synt. Coll. Vol. I, 215.

⁵⁾ Vgl. auch *W. Borsche*, A. **537**, 61 (1939).

aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers wurde der Aldehyd in krystalliner Form erhalten. Er kann aus Petrol-äther umkrystallisiert werden.

Hellgelbe Krystalle mit charakteristischem, Chinolin-2-aldehyd ähnlichem Geruch. Smp. 67—68°. Ausbeute 2,3 g = 42%.

Das mit Wasserdampf übergegangene farblose Öl krystallisierte sich nach einiger Zeit in weissen Nadeln, die bei 75—76° schmolzen. In ihnen lag der reinste Aldehyd vor.

9-Methylacridin¹⁾. Ein Gemisch von 30 g Acetyl-diphenylamin, 32 cm³ Eisessig und 60 g Zinkchlorid wurde während 18 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Luftbad bei 230° erhitzt. Die noch heisse Schmelze wurde dann vorsichtig in 1000 cm³ 30-proz. Schwefelsäure gegossen und unter starkem Rühren eine halbe Stunde gekocht. Nach mehrmaligem Abfiltrieren wurde die stark saure Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich die Molekülverbindung von 9-Methylacridin und Diphenylamin abschied. Sie bildet grünlich braune Krystalle vom Smp. 98°. Ausbeute 24 g.

Eine Lösung von 24 g der Molekülverbindung in 180 cm³ Alkohol wurde mit einer Lösung von 24 g Weinsäure in 240 cm³ Alkohol versetzt, wobei das 9-Methylacridin als Tartrat ausfiel. Es wurde nach dem Absaugen in 6 Liter kochendem Wasser gelöst, die Lösung abfiltriert und mit soviel konz. Sodalösung versetzt, bis alles 9-Methylacridin abgeschieden war. Zur völligen Reinigung wurde es dreimal aus Benzin umkrystallisiert.

Rotgelbe Tafeln vom Smp. 118—119°. Ausbeute 10,8 g = 39%, berechnet auf Acetyl-diphenylamin.

Acridin-9-aldehyd²⁾. In eine Lösung von 2,5 g 9-Methylacridin in 50 cm³ m-Xylol wurde bei einer Ölbadtemperatur von 90° unter Rückfluss und gutem Umschütteln nach und nach 2,7 g frisch dargestelltes, unsublimiertes Selendioxyd eingetragen. Während des Eintragens wurde die Temperatur des Ölbad erhöht und zum Schluss zwei Stunden bei 130—135° gehalten. Die von metallischem Selen abfiltrierte dunkelrote Lösung wurde dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das m-Xylol überging. Im Kolben hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das nach dem Erkalten zu einer dunklen Masse erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde daraus der Aldehyd erhalten.

Dunkelgelbe Krystalle vom Smp. 144—145°. Ausbeute 1,1 g = 41%.

Derivate des Phenylhydrazins:

Phenyl-N-Methylhydrazin³⁾. 25 g N-Nitroso-methylanilin von Kp₁₈ 128° — erhalten aus 25 g Methylanilin in 80-proz. Ausbeute⁴⁾ — wurde in essigsaurer Lösung mit 50 g Zinkstaub reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden 11 g Phenyl-N-methylhydrazin von Kp₂₀ 112—115° erhalten.

Wasserklare Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Ausbeute 11 g = 50%.

p-Nitrophenyl-N-methylhydrazin⁵⁾. Ein Gemisch von 20 g Benzalazin⁶⁾ in 35 cm³ Benzol und 10 cm³ Dimethylsulfat wurde bei Wasserbadtemperatur unter Rückfluss 4 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch unter kräftigem Umschütteln mit 60 cm³ Wasser versetzt und der überschüssige Benzaldehyd und das Benzol durch Wasserdampfdestillation abgetrieben, der Rückstand filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck solange eingeeengt, bis im Kolben eine halbkristalline Masse zurückblieb. Zu dieser wurden 10 cm³ absoluter Alkohol gegeben und Alkoholwassergemisch

¹⁾ Vgl. auch *H. Rikli*, Diss. Zürich 43 (1945).

²⁾ Vgl. auch *Adolf Kaufmann* und *L. G. Valette*, B. **45**, 1739 (1912); *O. Eisleb*, C. **1937**¹, 605; *Lidya Monti*, C. **1937**¹, 2777.

³⁾ Org. Synt. Coll. Vol. II, 418.

⁴⁾ Org. Synt. XIII, 82.

⁵⁾ Vgl. *L. Maaskant*, R. **56**, 215 (1937).

⁶⁾ Org. Synt. Coll. Vol. II, 395.

grösstenteils im Vakuum abdestilliert. Diese Operation wurde nochmals wiederholt. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit viel absolutem Alkohol nachgewaschen und schliesslich im Vakuumexsikkator getrocknet. Das erhaltene Methylhydrazinsulfat bildet schneeweisse Krystalle vom Smp. 143°. Ausbeute 8 g = 57%.

In eine Lösung von 2,4 g Methylhydrazinsulfat in 20 cm³ 50-proz. Alkohol wurde 1,4 g Natriumhydroxyd eingetragen. Die vom abgeschiedenen Natriumsulfat abfiltrierte Lösung von Methylhydrazin wurde dann mit einer warmen Lösung von 1,4 g p-Nitrochlorbenzol versetzt und das Gemisch im Bombenrohr 4 Stunden bei 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Sehr schöne orangefelbe Nadeln vom Smp. 158°. Ausbeute 1 g = 70%.

2, 4-Dinitrophenyl-N-methylhydrazin¹⁾. In eine Lösung von 1,25 g Methylhydrazinsulfat in 5 cm³ kochendem Wasser wurde nach und nach 2,5 g Kaliumacetat eingetragen. Die Lösung wurde dann auf 70° abgekühlt und zur völligen Ausscheidung von Kaliumsulfat mit 2,5 cm³ Alkohol verdünnt. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren, wurde das Filtrat mit einer warmen Lösung von 1,75 g 2,4-Dinitrochlorbenzol versetzt, wobei ein braunes Öl abschied. Es erstarrte nach einigen Stunden zu einem krystallinen Körper. Umkrystallisiert wurde aus Alkohol.

Gelbe Nadeln vom Smp. 138°. Ausbeute 1,1 g = 60%.

2, 4, 6-Trinitrophenyl-N-methylhydrazin²⁾. Genau nach den Angaben von *J. J. Blanksma* und *M. L. Wackers* aus 1,1 g Methylhydrazinsulfat- zur Abscheidung des Sulfats unter Zugabe von 0,7 g Natriumhydroxyd- und 1 g Picrylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt.

Gelbe Krystalle vom Smp. 171°. Ausbeute 0,9 g.

2, 4, 6-Trinitrophenylhydrazin³⁾. Ebenfalls nach den Angaben derselben Autoren aus 1 g Hydrazinsulfat- zur Abscheidung des Sulfats unter Zugabe von 2,3 g. Kaliumacetat- und 2,4 g Picrylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt.

Schwarzrote Krystalle vom Smp. 178°. Ausbeute 1,5 g.

Kondensationen.

A. Kondensationen mit Chinolin-2-aldehyd.

Chinolin-2-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon⁴⁾. 300 mg Chinolin-2-aldehyd in 3 cm³ Alkohol werden bei Wasserbadtemperatur mit 300 mg p-Nitrophenylhydrazin in 10 cm³ Alkohol kondensiert. Nach etwa einer Minute scheidet sich das Hydrazon ab.

Gelbbraune, glitzernde Krystalle vom Smp. 253°.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Ligroin, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Schwer löslich in Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Xylol, Metanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelb in verschiedenen Tönen.

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach intensiv violettrot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot, in Eisessig unter Salzbildung dunkelgelb.

Chinolin-2-aldehyd-2, 4-dinitrophenylhydrazon⁵⁾. 400 mg Chinolin-2-aldehyd in 3 cm³ Alkohol werden mit 500 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 55 cm³ Alkohol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach etwa drei Minuten scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, aus Eisessig umkrystallisieren, absaugen, mit viel Alkohol nachwaschen.

Dunkelgelbe, seidige Krystalle vom Smp. 247°.

¹⁾ *J. J. Blanksma* und *M. L. Wackers*, R. 55, 655 (1936).

²⁾ R. 55, 666 (1936).

³⁾ R. 55, 667 (1936).

⁴⁾ Vgl. *W. König*, B. 56, 1548 (1923).

⁵⁾ Vgl. *Charles E. Kwartler* und *H. G. Lindwall*, Am. Soc. 59, 525 (1937).

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Ligroin, Äther. Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Xylol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis rotorange (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach dunkelrot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, in Eisessig unter Salzbildung intensiv gelb.

Chinolin-2-aldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon. 130 mg Chinolin-2-aldehyd in 5 cm³ Alkohol werden mit 200 mg 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin in 60 cm³ Alkohol unter Zugabe von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach etwa fünf Minuten scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, aus Eisessig umkrystallisieren, absaugen, mit viel Wasser und dann Alkohol nachwaschen.

Grün gelbe Krystalle vom Smp. 264° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser, Ligroin. Sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol, Äther. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff. Etwas besser löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Xylol.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis rot (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach rot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in Eisessig ebenfalls gelb.

1,871 mg Subst. gaben 0,360 cm³ N (24°/746 mm)

C₁₆H₁₀O₆N₆ Ber. N 21,99% Gef. N 21,71%

Chinolin-2-aldehyd-phenyl-N-methylhydrazon. 1000 mg Chinolin-2-aldehyd in 5 cm³ Alkohol werden mit 800 mg Phenyl-N-methylhydrazin bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach einigen Minuten scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, aus 60-proz. Alkohol umkrystallisieren.

Sehr schöne gelbliche Nadeln vom Smp. 126°.

Unlöslich in Wasser. Mässig löslich in Äther. Leicht löslich in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln.

Die Lösungen sind fast farblos (Benzol) bis gelb (Nitrobenzol).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. Die hellgelbe Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Salzsäure rot, während sich gleichzeitig das Chlorhydrat in orangefarbenen Krystallen abscheidet. Smp. 232° unter Zersetzung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorange, in Eisessig dunkelgelb.

2,030 mg Subst. gaben 0,290 cm³ N (25°/743 mm)

C₁₇H₁₅N₃ Ber. N 16,09% Gef. N 16,00%

Chinolin-2-aldehyd-p-nitrophenyl-N-methylhydrazon. 50 mg Chinolin-2-aldehyd in 3 cm³ Alkohol werden mit 50 mg p-Nitrophenyl-N-methylhydrazin in 4 cm³ Alkohol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 35 Minuten ist die Kondensation beendet, und in der heissen Lösung beginnen sehr schöne sternförmige gelbe Krystalle sich zu bilden. Langsam abkühlen lassen, absaugen, mit Alkohol nachwaschen.

Gelbe Krystalle vom Smp. 198°.

Unlöslich in Wasser, Ligroin, Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther. Schwer löslich in Benzol, Methanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Pyridin, Xylol.

Die Lösungen sind fast farblos (Xylol) bis gelb (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. In alkoholischer Salzsäure Farbumschlag von gelb nach gelborange. Abscheidung des Chlorhydrats erfolgt erst nach einiger Zeit. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv karminrot, in heissem Eis-

essig unter Salzbildung dunkelgelb. Beim Abkühlen scheidet sich das Acetat ab. Es bildet orangerote Krystalle vom Smp. 280° unter Zersetzung.

1,895 mg Subst. gaben $0,305 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($22^{\circ}/743 \text{ mm}$)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ Ber. N 18,30% Gef. N 18,21%

1,330 mg Subst. gaben $0,177 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($23^{\circ}/754 \text{ mm}$)

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ Ber. N 15,30% Gef. N 15,23%

Chinolin-2-aldehyd-2, 4-dinitrophenyl-N-methylhydrazon. 80 mg Chinolin-2-aldehyd in 4 cm^3 Alkohol werden mit 110 mg 2,4-Dinitrophenyl-N-methylhydrazin in 5 cm^3 Alkohol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 35 Minuten ist die Kondensation beendet, und in der heissen Lösung beginnen Krystalle sich zu bilden. Langsam abkühlen lassen, absaugen, mit Alkohol nachwaschen.

Orange gelbe Krystalle vom Smp. $215-217^{\circ}$.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther. Schwer löslich in Methanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Pyridin.

Die Lösungen sind hellgelb (Ligroin) bis dunkelgelb (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. Ebenfalls keine Farbänderung in alkoholischer Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorangerot. Aus der intensiv gelben Eisessiglösung scheidet sich auf Zusatz von 20%iger Überchlorsäure das Perchlorat ab. Es kann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Intensiv gelbe Krystalle vom Smp. $269-270^{\circ}$.

1,998 mg Subst. gaben $0,271 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ($23^{\circ}/750 \text{ mm}$)

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_5 \cdot \text{HClO}_4$ Ber. N 15,50% Gef. N 15,51%

Chinolin-2-aldehyd-2, 4, 6-trinitrophenyl-N-methylhydrazon. 60 mg Chinolin-2-aldehyd in 3 cm^3 Alkohol werden mit 100 mg 2,4,6-Trinitrophenyl-N-methylhydrazin in 10 cm^3 Alkohol unter Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur innerhalb von 40 Minuten kondensiert. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon ab. Scharf absaugen, mit wenig Alkohol nachwaschen, aus Alkohol umkrystallisieren.

Glänzende dunkelgelbe Schuppen vom Smp. $256-257^{\circ}$ unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Xylol, Äther. Etwas besser löslich in Nitrobenzol, Methanol, Alkohol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis dunkelgelb (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach rot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb, in Eisessig gelb.

Überführung in den Azokörper.

p-Nitrophenyl-azo-1-methyl-2-methylen-dihydrochinolin. 1000 mg Chinolin-2-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon in 80 cm^3 Alkohol werden mit 8 cm^3 Methyljodid im Bombenrohr eine Stunde bei 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Jodmethylat krystallin ab.

Orangerote Nadeln vom Smp. 236° unter Zersetzung.

Eine alkoholische Lösung von Jodmethylat wird mit konz. Sodalösung versetzt. Der Azokörper scheidet sich sofort ab.

Dunkelgrüne Krystalle vom Smp. $197-199^{\circ}$ unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin. Etwas besser löslich in Nitrobenzol, Xylol, Methanol, Alkohol, Äther. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin.

Die Lösungen sind rot (Benzol) bis blau (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von dunkelrot nach rotviolett, in alkoholischer Salzsäure unter Abscheidung des orangeroten Chlorhydrats nach dunkelgelb. Schmelzpunkt von Chlorhydrat liegt bei 250°. Aus der intensiv gelben Eisessiglösung scheidet sich auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure das Perchlorat ab. Es kann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Orangerote Krystalle vom Smp. 260° unter Zersetzung.

4,092 mg Subst. gaben 7,503 mg CO₂ und 1,251 mg H₂O

C₁₇H₁₄O₂N₄ · HClO₄ Ber. C 50,18 H 3,69% Gef. C 50,03 H 3,42%

B. Kondensationen mit Benzthiazolaldehyd.

Benzthiazolaldehyd-p-nitrophenylhydrazon. 300 mg Benzthiazolaldehyd in 2 cm³ Eisessig werden mit 280 mg p-Nitrophenylhydrazin in 3 cm³ Eisessig bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, absaugen, aus Alkohol umkrystallisieren.

Gelbe, seidige Krystalle vom Smp. 255° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser, Ligroin. Sehr schwer löslich in Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther. Schwer löslich in Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Methanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelblich (Benzol) bis gelb (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach intensiv violett. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karminrot, in Eisessig gelb.

1,580 mg Subst. gaben 0,264 cm³ N (22°/744 mm)

C₁₄H₁₀O₂N₄S Ber. N 18,79% Gef. N 18,93%

Benzthiazolaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon. 300 mg Benzthiazolaldehyd in 2 cm³ Eisessig werden mit 340 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 6 cm³ Eisessig bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach wenigen Sekunden scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, absaugen, aus Eisessig umkrystallisieren, mit viel Wasser und dann noch mit Alkohol nachwaschen.

Prachtvolle orangegelbe Krystalle vom Smp. 278° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin, Äther. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff. Etwas besser löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Xylol.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis rot (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach weinrot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb, in Eisessig gelb.

1,816 mg Subst. gaben 0,329 cm³ N (22°/745 mm)

C₁₄H₈O₄N₅S Ber. N 20,40% Gef. N 20,55%

Benzthiazolaldehyd-2,4,6-trinitrophenylhydrazon. 130 mg Benzthiazolaldehyd in 5 cm³ Alkohol werden mit 200 mg 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin unter Zugabe von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 25 Minuten scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, absaugen, aus Eisessig umkrystallisieren, mit viel Wasser und dann noch mit Alkohol nachwaschen.

Orangerote Krystalle vom Smp. 272° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Ligroin. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol, Äther. Etwas besser löslich in Aceton, Nitrobenzol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis rot (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von orangegelb nach rot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in Eisessig ebenfalls gelb.

1,435 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N (24°/744 mm)

C₁₄H₈O₆N₆S Ber. N 21,65% Gef. N 21,33%

Benzthiazolaldehyd-phenyl-N-methylhydrazon. 200 mg Benzthiazolaldehyd in 2 cm³ Alkohol werden mit 150 mg Phenyl-N-methylhydrazin bei Wasserbadtemperatur innerhalb von 15 Minuten kondensiert. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazon ab. Umkrystallisieren aus wenig Alkohol.

Prachtvolle gelbe Nadeln vom Smp. 141°.

Unlöslich in Wasser. Ziemlich gut löslich in Methanol, Alkohol, Ligroin, Äther. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Pyridin, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff.

Die Lösungen sind fast farblos (Benzol) bis gelb (Nitrobenzol).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. In alkoholischer Salzsäure Farbumschlag von hellgelb nach intensiv gelb; die Abscheidung des Chlorhydrats in Form orangefarbener Krystalle erfolgt erst nach einiger Zeit. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün, in Eisessig gelb.

1,762 mg Subst. gaben 0,247 cm³ N (23°/742 mm)

C₁₅H₁₃N₃S Ber. N 15,73% Gef. N 15,78%

Benzthiazolaldehyd-p-nitrophenyl-N-methylhydrazon. 90 mg Benzthiazolaldehyd in 4 cm³ Alkohol werden mit 90 mg p-Nitrophenyl-N-methylhydrazin in 4 cm³ Alkohol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 5 Minuten ist die Kondensation beendet, und in der heissen Lösung beginnen Krystalle sich zu bilden. Langsam abkühlen lassen, absaugen, aus Eisessig umkrystallisieren, mit viel Wasser und dann noch mit Alkohol nachwaschen.

Dunkelgelbe Krystalle vom Smp. 282°.

Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol, Ligroin, Äther. Etwas besser löslich in Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, Pyridin, Xylol.

Die Lösungen sind gelb in verschiedenen Tönen.

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. Ebenfalls keine Farbänderung in alkoholischer Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv dunkelrot, in Eisessig gelb.

2,110 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N (25°/745 mm)

C₁₅H₁₂O₃N₄S Ber. N 17,94% Gef. N 17,93%

Benzthiazolaldehyd-2,4-dinitrophenyl-N-methylhydrazon. 80 mg Benzthiazolaldehyd in 2 cm³ Eisessig werden mit 100 mg 2,4-Dinitrophenyl-N-methylhydrazin in 3 cm³ Eisessig bei Wasserbadtemperatur innerhalb von 45 Minuten kondensiert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Hydrazon ab. Aus Eisessig umkrystallisieren, absaugen, mit viel Wasser und dann noch mit Alkohol nachwaschen.

Gelbe Krystalle vom Smp. 233°.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Ligroin. Schwer löslich in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol, Äther. Etwas besser löslich in Benzol, Chloroform. Leicht löslich in Aceton, Nitrobenzol, Pyridin.

Die Lösungen sind gelb in verschiedenen Tönen.

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. Ebenfalls keine Farbänderung in alkoholischer Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb. Aus der gelben Eisessiglösung scheidet sich auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure das Perchlorat ab. Es kann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Dunkelgelbe glänzende Krystalle vom Smp. 274—275° unter Zersetzung.

1,422 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N (23°/741 mm)

C₁₅H₁₁O₄N₅S Ber. N 19,61% Gef. N 19,61%

1,879 mg Subst. gaben 0,250 cm³ N (23°/756 mm)

C₁₅H₁₁O₄N₅S·HClO₄ Ber. N 15,30% Gef. N 15,26%

Benzthiazolaldehyd-2, 4, 6-trinitrophenyl-N-methylhydrazon. 60 mg Benzthiazolaldehyd in 3 cm³ Alkohol werden mit 100 mg 2, 4, 6-Trinitrophenyl-N-methylhydrazin in 7 cm³ Alkohol unter Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur innerhalb von 40 Minuten kondensiert. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazon ab. Scharf absaugen, mit wenig Alkohol nachwaschen, aus Alkohol umkrystallisieren.

Sehr schöne rote Nadeln vom Smp. 252° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol, Ligroin, Äther. Etwas besser löslich in Benzol. Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Xylol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis orangerot (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach rotorange. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in Eisessig ebenfalls gelb.

1,276 mg Subst. gaben 0,236 cm³ N (24°/739 mm)

C₁₅H₁₀O₆N₆S Ber. N 20,89% Gef. N 20,67%

Überführung in den Azokörper.

p-Nitrophenyl-azo-1-methyl-2-methylen-dihydrobenzthiazol. 700 mg Benzthiazolaldehyd-p-nitrophenylhydrazon in 50 cm³ Alkohol werden mit 7 cm³ Methyljodid im Bombenrohr zwei Stunden bei 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Jodmethylat krystallin ab.

Dunkelrote Nadeln vom Smp. 243° unter Zersetzung.

Eine alkoholische Lösung von Jodmethylat wird mit konz. Sodalösung versetzt. Farbumschlag nach tiefviolettrot. Nach einiger Zeit scheidet sich der Azokörper ab.

Violett-schwarze Kryställchen vom Smp. 226—228° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Ligroin. Schwer löslich in Äther. Etwas besser löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Pyridin, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol.

Die Lösungen sind rot (Benzol) bis rotviolett (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbänderung von karminrot nach rotviolett, in alkoholischer Salzsäure dagegen nach gelb. Die Abscheidung des Chlorhydrates in Form gelber Nadeln erfolgt nach einigen Minuten. Aus der dunkelgelben Eisessiglösung scheidet sich auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure das Perchlorat ab. Es kann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Orange-gelbe Krystalle vom Smp. 282—283° unter Zersetzung.

3,795 mg Subst. gaben 6,060 mg CO₂ und 1,200 mg H₂O

3,094 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N (20°/744 mm)

C₁₅H₁₂O₂N₄S·HClO₄ Ber. C 43,62 H 3,15 N 13,57%

Gef. „ 43,58 „ 3,51 „ 13,72%

C. Kondensationen mit Acridin-9-aldehyd.

Acridin-9-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon. 400 mg Acridin-9-aldehyd in 18 cm³ Alkohol werden mit 300 mg p-Nitrophenylhydrazin in 6 cm³ Alkohol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 15 Minuten ist die Kondensation beendet. Beim Ab-

kühlen scheidet sich das Hydrazon ab. Scharf absaugen, aus 80-proz. Alkohol umkrystallisieren.

Dunkelrote Krystalle vom Smp. 244°.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Xylol, Methanol, Alkohol, Äther. Etwas besser löslich in Aceton, Nitrobenzol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis dunkelgelb (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von dunkelgelb nach intensiv dunkelblau. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zur alkoholischen Lösung scheidet sich das rotviolette Chlorhydrat sofort ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangerot, in Eisessig unter Salzbildung rot.

4,064 mg Subst. gaben 10,485 mg CO₂ und 1,512 mg H₂O

C₂₀H₁₄O₂N₄ Ber. C 70,17 H 4,09%

Gef. „ 70,41 „ 4,16%

Acridin-9-aldehyd-2, 4-dinitrophenylhydrazon. 310 mg Acridin-9-aldehyd in 12 cm³ Alkohol werden mit 330 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 35 cm³ Alkohol innerhalb von 30 Minuten bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazon ab. Scharf absaugen, aus Alkohol umkrystallisieren.

Braunrote grosse Krystalle vom Smp. 229—230°.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Methanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Xylol.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis dunkelgelb (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach intensiv rotviolett. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zur alkoholischen Lösung scheidet sich das orangerote Chlorhydrat ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangerot, in Eisessig unter Salzbildung dunkelgelb.

1,663 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N (23°/746 mm)

C₂₀H₁₃O₄N₅ Ber. N 18,09% Gef. N 18,10%

Acridin-9-aldehyd-2, 4, 6-trinitrophenylhydrazon. 170 mg Acridin-9-aldehyd in 5 cm³ Alkohol werden mit 200 mg 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin in 60 cm³ Alkohol unter Zugabe von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 35 Minuten scheidet sich das Hydrazon ab. Langsam abkühlen lassen, aus Eisessig umkrystallisieren, absaugen, mit viel Wasser und dann noch mit Alkohol nachwaschen.

Dunkelrote Krystalle vom Smp. 226—227° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther. Sehr schwer löslich in Aceton. Schwer löslich in Nitrobenzol, Methanol, Alkohol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelblich (Aceton) bis tief dunkelrot (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von gelb nach rot, in alkoholischer Salzsäure nach orangegeb, Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief orangegeb, in Eisessig dunkelgelb.

Acridin-9-aldehyd-phenyl-N-methylhydrazon. 400 mg Acridin-9-aldehyd in 11 cm³ 70%-proz. Alkohol werden mit 300 mg Phenyl-N-methylhydrazin bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 15 Minuten scheidet sich das Hydrazon ab. Umkrystallisieren aus 85-proz. Alkohol.

Sehr schöne dunkelgelbe Nadeln vom Smp. 203°.

Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Ligroin. Etwas besser löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Pyridin, Xylol, Äther.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis orangerot (Nitrobenzol).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. In alkoholischer Salzsäure Farbumschlag von dunkelgelb nach intensiv violettrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot, in Eisessig intensiv violettrot.

2,160 mg Subst. gaben 0,260 cm³ N (24°/744 mm)

C₂₁H₁₇N₃ Ber. N 13,50% Gef. N 13,44%

Acridin-9-aldehyd-p-nitrophenyl-N-methylhydrazon. 50 mg Acridin-9-aldehyd in 3 cm³ Alkohol werden mit 40 mg p-Nitrophenyl-N-methylhydrazin in 3 cm³ Alkohol bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Nach 10 Minuten ist die Kondensation beendet, und in der heissen Lösung beginnen Krystalle sich zu bilden. Langsam abkühlen lassen, absaugen, mit viel Alkohol nachwaschen.

Braungelbe Krystalle vom Smp. 270°.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Methanol, Alkohol. Etwas besser löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Xylol.

Die Lösungen sind gelb (Benzol) bis dunkelgelb (Nitrobenzol).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. In alkoholischer Salzsäure Farbumschlag von gelb nach rot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorange, in Eisessig rot.

2,070 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N (22°/735 mm)

C₂₁H₁₆O₂N₄ Ber. N 15,73% Gef. N 15,89%

Acridin-9-aldehyd-2, 4-dinitrophenyl-N-methylhydrazon. 100 mg Acridin-9-aldehyd in 2 cm³ Eisessig werden mit 100 mg 2,4-Dinitrophenyl-N-methylhydrazin in 3 cm³ Eisessig bei Wasserbadtemperatur innerhalb von 45 Minuten kondensiert. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Hydrazon ab. Aus Eisessig umkrystallisieren, absaugen, mit viel Wasser und dann noch mit Alkohol nachwaschen.

Rote Krystalle vom Smp. 246° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Äther. Schwer löslich in Aceton, Nitrobenzol, Methanol, Alkohol. Leicht löslich in Pyridin.

Die Lösungen sind gelblich (Benzol) bis rotorange (Nitrobenzol).

In alkoholischer Kalilauge keine Farbänderung. Auf Zusatz von konz. Salzsäure zur alkoholischen Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in Form dunkelroter Krystalle ab. Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 252°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Aus der roten Eisessiglösung scheidet sich auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure das Perchlorat ab. Es kann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Dunkelrote Krystalle vom Smp. 265—266° unter Zersetzung.

2,481 mg Subst. gaben 0,301 cm³ N (22°/753 mm)

C₂₁H₁₅O₄N₅·HClO₄ Ber. N 13,96% Gef. N 13,90%

Acridin-9-aldehyd-2, 4, 6-trinitrophenyl-N-methylhydrazon. 80 mg Acridin-9-aldehyd in 3 cm³ Alkohol werden mit 100 mg 2,4,6-Trinitrophenyl-N-methylhydrazin in 7 cm³ Alkohol unter Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur innerhalb von 60 Minuten kondensiert. Am nächsten Tag scheidet sich das Hydrazon ab. Scharf absaugen, mit wenig Alkohol nachwaschen, aus Alkohol umkrystallisieren.

Prachtvolle dunkelrote Krystalle vom Smp. 223° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin. Sehr schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Xylol. Etwas besser löslich in Aceton. Leicht löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Methanol, Alkohol.

Die Lösungen sind dunkelgelb (Alkohol) bis orangerot (Nitrobenzol).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag von dunkelgelb nach rot. In alkoholischer Salzsäure keine Farbänderung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb, in Eisessig ebenfalls dunkelgelb.

Überführung in den Azokörper.

9-(p-Nitrophenyl-azo-methylen)-10-methyl-dihydroacridin. 400 mg Acridin-9-aldehyd-p-nitrophenylhydrazon in 100 cm³ Alkohol werden mit 4 cm³ Methyljodid im Bombenrohr eine Stunde bei 125° erhitzt. Bereits in der heissen Lösung scheidet sich das Jodmethylat ab.

Intensiv schwarzviolette Krystalle mit metallischem Oberflächenglanz vom Smp. 285° unter Zersetzung.

Eine alkoholische Lösung von Jodmethylat wird mit konz. Kalilauge versetzt. Farbumschlag von rot nach intensiv dunkelblau. Nach einiger Zeit scheidet sich der Azokörper ab.

Schwarzgrüne Kryställchen vom Smp. über 240° unter Zersetzung.

Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Ligroin, Äther. Etwas besser löslich in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Alkohol. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Nitrobenzol, Pyridin.

Die Lösungen sind rot (Ligroin) bis blau (Pyridin).

In alkoholischer Kalilauge Farbumschlag nach tiefblau, in alkoholischer Salzsäure unter Abscheidung des Chlorhydrats nach karminrot. Aus der intensiv karminroten Eisessiglösung scheidet sich auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure das Perchlorat ab. Es kann aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert werden.

Dunkelrote Kryställchen vom Smp. 283° unter Zersetzung.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Chinolin-2-aldehyd, Benzthiazolaldehyd und Acridin-9-aldehyd wurden mit Phenylhydrazinen und Phenyl-methyl-hydrazinen kondensiert. Die Phenyl-methyl-hydrazone zeigen nahezu die gleiche Farbe wie die Kondensationsprodukte aus den Phenylhydrazinen. Somit haben diese ebenfalls Hydrazonstruktur. Eine Tautomerisierung zu Äthylenazofarbstoffen findet also nicht statt.

2. Es wurden einige Äthylenazofarbstoffe aufgebaut, die isomer sind mit den entsprechenden Phenylmethylhydrazonen (Stellung der Methylgruppe am N des Heterocyclus statt am Hydrazin-N). Die Äthylenazofarbstoffe sind ganz wesentlich tiefer farbig als die isomeren Hydrazone.

3. Es wurden einige Ausnahmen der *Franchimont'schen* Regel festgestellt.

4. Die Behauptung zweier russischer Forscher, dass bei der Kuppelung von 9-Methyl-acridin mit Phenyldiazoniumsalzen Azofarbstoffe sich bilden, wurde als unrichtig widerlegt.

Curriculum vitae.

Am 28. Juni 1910 bin ich, *Muvaffak Seyhan*, als Sohn des Majors Halit Seyhan in Istanbul geboren. Ich bin türkischer Staatsangehöriger. Im Juni 1929 erlangte ich das Reifezeugnis an der Oberrealschule von Istanbul und wurde im Dezember desselben Jahres als Staatsstipendiant zum Studium der Chemie nach Deutschland gesandt. Nach Erlernung der deutschen Sprache liess ich mich im Wintersemester 1930—1931 an der Technischen Hochschule Hannover immatrikulieren, wo ich im April 1933 die Diplom-Vorprüfung, im Mai 1936 die Diplom-Hauptprüfung ablegte und den akademischen Grad eines Diplom-Ingenieurs erlangte.

Nach meiner Rückkehr in die Heimat erhielt ich zunächst eine Assistentenstelle am chemischen Institut der Universität Istanbul und begann gleichzeitig mit der Durchführung einer Habilitationsarbeit, deren Ergebnisse in den folgenden Jahren zum Teil veröffentlicht wurden. Nach der Abhaltung einer Probevorlesung über „Zusammenhänge zwischen Farbigkeit und der chemischen Konstitution“ und anschliessendem Kolloquiums wählte mich die Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Istanbul am 31. Mai 1938 zum Dozenten der allgemeinen Chemie. Ich wurde gleichzeitig mit der Abhaltung der Vorlesungen über Organische Farbstoffe, Heterocyclische Verbindungen, und die Chemie der Alkaloide beauftragt. Während meiner Dozententätigkeit verfasste ich u. a. ein Buch über Organische Farbstoffe. Ausserdem übersetzte ich die Anorganische Chemie von W. Klemm ins Türkische.

Zur Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten wurde ich im Oktober 1946 von der Naturwissenschaftlichen Fakultät beurlaubt und zunächst nach England gesandt. Im Oktober 1947 kam ich nach Basel und liess mich an der Universität immatrikulieren.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 27. November 1947 bis Ende März 1949 unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel durchgeführt.

Vorlesungen und Übungen besuchte ich bei folgenden Herren Professoren und Dozenten: W. Biltz, W. Klemm, W. Geilmann, W. Eschweiler, A. Skita, H. Braune, F. Quincke, G. Schiemann, W. Jost, G. Keppeler, Precht, J. Beger, Rosemann, Klein, Hempel, F. Arndt, R. Wizinger.

